

METHOD FOR FILTERING COLLOIDAL SOLUTION

Publication number: JP2003334565

Publication date: 2003-11-25

Inventor: UMEZAWA HIROYUKI; IZEKI MASAHIRO; TAIHICHI
MOTOYUKI; IINUMA HIROFUMI

Applicant: SANYO ELECTRIC CO

Classification:

- International:

B01D37/02; B01D61/16; B01D69/14; C02F1/44;
C02F1/46; C02F1/52; C02F1/66; C02F11/00;
C02F11/12; C02F1/76; C02F9/00; B01D37/00;
B01D61/16; B01D69/00; C02F1/44; C02F1/46;
C02F1/52; C02F1/66; C02F11/00; C02F11/12;
C02F1/76; C02F9/00; (IPC1-7): C02F1/52; B01D37/02;
C02F1/46; C02F11/00; C02F11/12

- European:

B01D61/16; B01D69/14; C02F1/44D; C02F1/52F2;
C02F1/66

Application number: JP20020143780 20020517

Priority number(s): JP20020143780 20020517

Also published as:



US7014770 (B2)



US2004016705 (A)

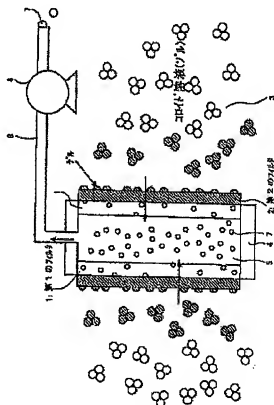


TW254701B (B)

Report a data error here

Abstract of JP2003334565

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem that conventionally there is no effective filtering method because a drain generated by a machining process of CMP (chemical-mechanical polishing) and the like, tends to be a colloidal solution on account of an abrasive grain contained in a CMP slurry being a fine particle.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-334565
(P2003-334565A)

(43) 公開日 平成15年11月25日 (2003. 11. 25)

(51) Int. Cl.	識別記号	FI	7-12-1* (参考)
C 0 2 F 1/52	Z A B	C 0 2 F 1/52	Z A B Z
B 0 1 D 37/02		B 0 1 D 37/02	4 D 0 1 5
C 0 2 P 1/46		C 0 2 F 1/46	E 4 D 0 5 9
11/00		11/00	Z 4 D 0 6 1
11/12		11/12	F 4 D 0 6 6
		C	
審査請求 有 請求項の範囲 31 O L (全 20 頁)			
(21) 出願番号	特願2002-143780 (P2002-143780)	(71) 出願人	000601889
(22) 出願日	平成14年5月17日 (2002. 5. 17)	(72) 発明者	三井電機株式会社
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
			(72) 発明者 梅沢 浩之
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			井電機株式会社内
			(72) 発明者 井岡 正博
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			井電機株式会社内
			(74) 代理人 100091605
			弁理士 岡田 敬

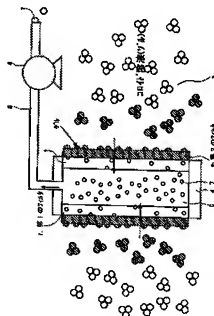
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コロイド溶液の濾過方法

(57) 【要約】

【課題】 従来、CMP等の機械的削工により発生する排水は、CMPスラリーに含まれる凝粒が微粒子であるためにコロイド溶液となり、有効な濾過方法がなかった。

【解決手段】 本発明では、コロイド溶液の微粒子を含む排水を第1のフィルタ1の表面に吸引で形成されるゲル膜より成る第2のフィルタ2を利用して透過する。このとき凝集剤またはpH調整剤を入れてコロイド溶液の微粒子をゲル化し易い凝集粒子にして吸引濾過を行うことで、ゲル化の困難なコロイド溶液でも濾過が行える。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 コロイド状の被除去物を含むコロイド溶液に凝集を促進する添加物質を入れて前記被除去物の凝集粒子を生成し、第1のフィルタの表面に前記被除去物の凝集粒子を吸引して生成したゲル膜より成る第2のフィルタを成膜し、該第2のフィルタで前記被除去物の凝集粒子を透過することを特徴とするコロイド溶液の透過方法。

【請求項2】 前記添加物質として凝集剤あるいはpH調整剤を用いることを特徴とした請求項1に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項3】 前記凝集剤の添加量は生成された被除去物の凝集粒子が沈降しない範囲に設定することを特徴とした請求項1に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項4】 前記凝集剤としてPAC（ポリ塩化アルミニウム）またはA12(SO4)3（硫酸バンド）を用いることを特徴とした請求項2に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項5】 前記pH調整剤としてHCl（塩酸）、NaOH（水酸化ナトリウム）を用いることを特徴とした請求項2に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項6】 前記第2のフィルタは前記第2のフィルタの成膜時の透過量と前記第2のフィルタでの透過時の透過量がほぼ等量になる吸引圧力に選択されて成膜されることを特徴とした請求項1に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項7】 前記吸引圧力は前記第2のフィルタの成膜時および透過時における透過量が長時間一定に保持できる微調吸引圧力に設定されることを特徴とした請求項1に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項8】 前記第2のフィルタでの被除去物の透過時に前記吸引圧力は徐々に増加させて、前記第2のフィルタでの透過時の透過量を一定になるように制御することを特徴とした請求項1に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項9】 前記第2のフィルタは前記第2のフィルタの成膜時の吸引圧力と前記第2のフィルタでの透過時の吸引圧力とをほぼ等しくして成膜されることを特徴とした請求項1に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項10】 前記吸引圧力は前記第2のフィルタの成膜時および透過時における吸引圧力が長時間一定に保持できる微調吸引圧力に設定されることを特徴とした請求項1に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項11】 前記被除去物はCMPスラリーから成ることを特徴とした請求項1から請求項10のいずれかに記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項12】 前記被除去物はCMPスラリーおよびCMP時に発生する加工屑から成ることを特徴とした請求項1から請求項10のいずれかに記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項13】 コロイド状の被除去物を含むコロイド溶液に凝集を促進する添加物質を入れて前記被除去物の凝集粒子を生成し、第1のフィルタの表面に前記被除去物の凝集粒子を吸引して生成したゲル膜より成る第2のフィルタを成膜し、該第2のフィルタで前記被除去物の凝集粒子を透過し、前記第2のフィルタが目詰まりしたときに前記第2のフィルタを再生させて再び前記被除去物の透過を続けることを特徴とするコロイド溶液の透過方法。

【請求項14】 前記添加物質として凝集剤あるいはpH調整剤を用いることを特徴とした請求項13に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項15】 前記凝集剤の添加量は生成された被除去物の凝集粒子が沈降しない範囲に設定することを特徴とした請求項13に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項16】 前記凝集剤としてPAC（ポリ塩化アルミニウム）またはA12(SO4)3（硫酸バンド）を用いることを特徴とした請求項14に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項17】 前記pH調整剤としてHCl（塩酸）、NaOH（水酸化ナトリウム）を用いることを特徴とした請求項14に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項18】 前記第2のフィルタは成膜時の透過量と透過時の透過量がほぼ等量になる吸引圧力に選択されて成膜されることを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項19】 前記吸引圧力は透過時における透過量が長時間一定に保持できる微調吸引圧力に設定されることを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項20】 前記第2のフィルタは成膜時の吸引圧力と透過時の吸引圧力とをほぼ等しくして成膜されることを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項21】 前記吸引圧力は前記第2のフィルタの成膜時および透過時における吸引圧力が長時間一定に保持できる微調吸引圧力に設定されることを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項22】 前記第2のフィルタの成膜時および透過時に前記第2のフィルタ表面に気体の気泡を供給して並行流を発生させることを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項23】 前記気体の気泡は前記第2のフィルタの底面全体に渡って供給されることを特徴とした請求項22に記載したコロイド溶液の透過方法。

【請求項24】 前記第2のフィルタでの透過流量が減少したときに前記第2のフィルタの再生を行うことを特

載とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド濾過の濾過方法。

【請求項25】 前記第2のフィルタの再生時には前記吸引を解除することを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド濾過の濾過方法。

【請求項26】 前記第2のフィルタの再生時には気体の気泡の量を濾過時より増量することを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド濾過の濾過方法。

【請求項27】 前記第2のフィルタの再生時に前記第1のフィルタに透過水を逆流させることを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド濾過の濾過方法。

【請求項28】 前記被除去物はCMPスラリーから成ることを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド濾過の濾過方法。

【請求項29】 前記被除去物はCMPスラリーおよびCMP時に発生する加工屑から成ることを特徴とした請求項13から請求項17のいずれかに記載したコロイド濾過の濾過方法。

【請求項30】 アンモニアを含むCMPスラリーのコロイド溶液に次亜塩素酸または次亜塩素酸ソーダを入れて塩素ガスと塩酸を生成して前記コロイド溶液をpH調整した後、第1のフィルタの表面に前記CMPスラリーの解離粒子を吸引して生成したゲル膜より成る第2のフィルタを成膜し、該第2のフィルタで前記CMPスラリーの解離粒子を透過することを特徴としたコロイド濾過の濾過方法。

【請求項31】 前記次亜塩素酸は塩化ナトリウムを溶かした水の電気分解により生成されることを特徴とした請求項30に記載したコロイド濾過の濾過方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コロイド濾過の濾過方法に関し、主に $0.15\mu\text{m}$ 以下と非常に微細な被除去物がコロイド状に含まれたコロイド濾過の濾過方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、産業廃棄物を源とする、また産業廃棄物を分別し再利用することまたは産業廃棄物を自然界に放出させないことは、エコロジーの観点から重要なテーマであり、21世紀の企業課題である。この産業廃棄物の中には、被除去物が含まれた色々な液体がある。

【0003】これらは、汚水、排水、廃液等の色々な言葉で表現されているが、以下、水や薬品等の液体中に被除去物である物質が含まれているものを排水と呼称する。これらの排水は、高価な濾過処理装置等や前記被除去物を取り除かれ、排水がきれいな流体となり再利用されたり、分別された被除去物または濾過できず残った

ものを産業廃棄物として処理している。特に水は、濾過により環境基準を満たすきれいな状態にして川や海等の自然界に戻されたり、また再利用される。

【0004】しかし、濾過処理等の設備費、ランニングコスト等の問題から、これらの装置を採用することが非常に難しく、環境問題にもなっている。

【0005】このことから判るように、排水処理の技術は、環境汚染の意味からも、またリサイクルの点からも重要な問題であり、低インシャルコスト、低ランニングコストのシステムが早急に望まれている。

【0006】一例として、半導体分野に於ける排水処理を以下に説明していく。一般に、金属、半導体、セラミック等の板状体を研削または研磨する際、磨粒による研削（研削）治具等の温度上昇防止、潤滑性向上、研削屑または切削屑の板状体への付着等が考慮され、水等の液体が研削（研削）治具や板状体にシャワーリングされている。

【0007】具体的には、半導体材料の板状体である半導体ウェハをダイシングしたり、バックグラインドする際、純水を流す手法が取られている。ダイシング装置では、ダイシングブレードの速度と昇降のために、またダイシング屑がウェハに付着するのを防止するために、半導体ウェハ上に純水の流れを作ったり、ブレードに純水が当たるように放水用のノズルが取り付けられ、シャワーリングされている。またバックグラインドでウェハ厚を薄くする際も、同様な理由により純水が流されている。

【0008】前述したダイシング装置やバックグラインド装置から排出される研削屑または研削屑が侵入された排水は、濾過されてきれいな水にして自然界に戻したり、あるいは再利用され、濃縮された排水は、回収されている。

【0009】現状の半導体製造に於いて、S1を主体とする被除去物（屑）の侵入された排水の処理には、凝集沈殿法、フィルタ濾過と遠心分離機を組み合わせた方法の2通りがある。

【0010】前者の凝集沈殿法では、凝集剤としてPA C（ポリ電化アルミニウム）またはA12(SO4)3（硫酸バンド）等を排水の中に投入させ、S1との反応物を生じさせ、この反応物を取り除くことで、排水の濾過をしていた。

【0011】後者の、フィルタ濾過と遠心分離機を組み合わせた方法では、排水を濾過し、濃縮された排水を遠心分離機にかけて、シリコン屑をスラッジとして回収するとともに、排水を濾過してできたきれいな水を自然界に放出したり、または再利用していた。

【0012】例えば、図12に示すように、ダイシング時に発生する排水は、排水タンク201に集められ、ポンプ202で濾過装置203に送られる。濾過装置203には、セラミック系や有機物系のフィルタが装置さ

れているので、濾過された水は、配管 204 を介して回収水タンク 205 に送られ、再利用される。または自然界に放出される。

【0013】一方、濾過装置 203 は、フィルタ F に目詰まりが発生するため、定期的に洗浄が施される。例えば、原水タンク 201 側のバルブ B1 を閉め、バルブ B3 と原水タンクから洗浄水を送付するためのバルブ B2 が開けられ、回収水タンク 205 の水で、フィルタ F が逆洗浄される。これにより発生した高濃度の S1 層が侵入された排水は、原水タンク 201 に戻される。また濾過水タンク 206 の濃縮水は、ポンプ 208 を介して汚心分離器 209へ輸送され、汚心分離器 209により汚泥（スラッジ）と分離液と分離される。S1 層から成る汚泥は、汚泥回収タンク 210 に集められ、分離液は分離液タンク 211 に集められる。更に分離液が集められた分離液タンク 211 の排水は、ポンプ 212 を介して原水タンク 201 に輸送される。

【0014】これらの方法は、例えば、Cu、Fe、Al 等の金属材料を主材料とする固形物または板状体、セラミック等の無機物から成る固形物や板状体等の前記、研磨の際に発生する屑を回収する際も採用されていた。

【0015】一方、CMP（Chemical-Mechanical Polishing）が新たな半導体プロセス技術として登場してきた。

【0016】この CMP 技術がもたらすものは、

①：平坦なデバイス面形状の実現

②：基板とは異なる材料の埋め込み構造の実現である。③は、リソグラフィ技術を使った微細パターンを精度良く形成するものである。また S1 ウェハの貼り付け技術の併用で、三次元 IC の実現の可能性をもたらすものである。

【0017】②は、埋め込み構造を可能とするものである。従来、IC の多層配線には、タングステン（W）埋め込み技術が採用されている。これは増設膜の溝に CV D 法で W を埋め込み、表面をエッチバックして平坦化していたが、最近では CMP により平坦化されている。この埋め込み技術の応用としては、ダマンプロセス、素子分離があげられる。

【0018】これら CMP の技術および応用は、サイエンスフォーラム発行の「CMP のサイエンス」に詳述されている。

【0019】続いて、CMP の機構を簡単に説明する。図 13 に示すように、回転定盤 250 上の研磨布 251 に半導体ウェハ 252 を載せ、研磨材（スラリー）253 を流しながら擦り合わせ、研磨加工。化学的エッチングすることにより、ウェハ 252 表面の凹凸を無くしている。研磨材 253 中の溶剤による化学反応と、研磨布と研磨剤との研磨粒位との機械的研磨作用で平坦化されている。研磨布 251 としては、例えば発泡ポリウレタン、不織布などが用いられ、研磨材は、シリカ、ア

ルミナ等の研磨粒を、pH 調整剤を含んだ水に混合したもので、一般にはスラリーと呼ばれている。このスラリー 253 を流しながら、研磨布 251 にウェハ 252 を回転させながら一定の圧力をかけて擦り合わせるものである。尚、254 は、研磨布 251 の研磨能力を維持するもので、常に研磨布 251 の表面をドレスされた状態にするフレッシュング部である。また 202、208、212 はモーター、255〜257 はベルトである。

【0020】上述した機構は、例えば図 14 に示すように、システムとして構築されている。このシステムは、大きく分けると、ウェハカセットのローディング・アンローディングステーション 260、ウェハ移動機構部 261、図 13 で説明した研磨機構部 262、ウェハ洗浄機構部 263 およびこれらを制御するシステム制御部から成る。

【0021】まずウェハが入ったカセット 264 は、ウェハカセット・ローディング・アンローディングステーション 260 に置かれ、カセット 264 内のウェハが取り出される。続いて、ウェハ移動機構部 261、例えばマニピュレータ 265 で前記ウェハを保持し、研磨機構部 262 に届けられた回転定盤 250 の上に載置され、CMP 技術を使ってウェハが平坦化される。この平坦化の作業が終わると、スラリーの洗浄を行うため、前記マニピュレータ 266 によりウェハがウェハ洗浄機構部 263 に移され、洗浄される。そして洗浄されたウェハは、ウェハカセット 266 に収容される。

【0022】例えば、1 回の工程で使われるスラリーの量は、約 500cc〜1 リットル／ウェハである。また、前記研磨機構部 262、ウェハ洗浄機構部 263 で純水が流される。そしてこれらの排水は、ドレインで最終的には一掃になるため、約 5 リットル〜10 リットル／ウェハの排水が 1 回の平坦化作業で排出される。例えば 3mm メートルである、金属の平坦化と層間絶縁膜の平坦化で約 7 回の平坦化作業が入り、一つのウェハが完成するまでには、5〜10 リットルの七割の排水が排出される。

【0023】よって、CMP 装置を使うと、純水で希釈されたスラリーがかなりの量排出されることがある。そしてこれらの排水は、コロイド溶液のために凝集沈降法で処理されていた。

【0024】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、凝集沈降法は、凝集剤として化学薬品が投入される。しかし完全に反応する薬品の量を特定するのは非常に難しく、どうしても薬品が多く投入され未反応の薬品が残る。逆に薬品の量が少なくて、全ての微粒子が凝集沈降されず、微粒子が分離せず残ってしまう。特に、薬品の量が多い場合は、上澄液に薬品が残る。これを再利用する場合、濾過媒体に薬品が吸着するため、化学反応を繰返すものは再利用できない問題があった。

【0025】また薬品と被除去物の反応物であるフロックは、あたかも薄の如き浮遊物で生成される。このフロックを形成する条件は、pH条件が厳しく、凝析剤、pH測定装置、凝析剤注入装置およびこれらを制御する制御装置等が必要となる。またフロックを安定して沈降させるには、大きな沈降槽が必要となる。例えば、3立方メートル(m³)／1時間の排水処理能力であれば、直径3メートル、深さ4メートル程度のタンク(約15トンの沈降タンク)が必要となり、全体のシステムにするると約11メートル×11メートル程度の敷地も必要とされる大がかりなシステムになってしまう。

【0026】しかも沈降槽に沈降せず浮遊しているフロックもあり、これらはタンクから外部に流出する恐れがあり、全てを回収することは難しかった。つまり設備の大きさの点、このシステムによるインシナルコストが高い点、水の再利用が難しい点、薬品を使う点から発生するランニングコストが高い点等の問題があった。

【0027】一方、図12の如き、5立方メートル(m³)／1時間のフィルタ透過と遠心分離機を組み合わせた方法では、透過装置203にフィルタF(UFモジュールと書われ、ポリスルホン系ファイバで構成されたもの、またはセラミックフィルタ)を使用するため、水の再利用が可能となる。しかし、透過装置203には4本のフィルタFが取り付けられ、フィルタFの寿命から、約50万円/本と高価なフィルタを、少なくとも年に1回程度、交換する必要があった。しかも透過装置203の手前のポンプ202は、フィルタFが加圧型の透過方法であるためフィルタの目詰まりが発生してモータの負荷が大きく、ポンプ202が高容量であった。また、フィルタFを透過する排水の内、2/3程度は、原水タンク201に戻されていた。更には被除去物が入った排水をポンプ202で送達するため、ポンプ202の内壁が削られ、ポンプ202の寿命も非常に短かった。

【0028】これらの点をまとめると、モータの電気代が非常にかかり、ポンプPやフィルタFの取り替え費用がかかることからランニングコストが非常に大きい問題があった。

【0029】更に、CMPに於いては、ダイシング加工とは、比較にならない量の排水が排出される。スラリーはコロイド状に液体内に分散し、ブラウン運動によりなかなか沈降しない。しかもスラリーに混入される砥粒の粒径は10〜200nmの極めて微細なものである。従って、微細な砥粒から成るスラリーをフィルタで透過すると、フィルタの孔に砥粒が侵入し、すぐに目詰まりを起こし、目詰まりが頻発し発生するため、排水を大量に処理できない問題があった。

【0030】今までの説明からも判るように、地球環境に害を与える物質を可能な限り取り除くため、または透過液体や分離された被除去物を再利用するために、排水の透過装置は、色々な装置を追加した大がかりなシステ

ムとなり、結局インシナルコスト、ランニングコストが膨大と成っている。従って今までの排水処理装置は、到底採用できるようなシステムでなかった。

【0031】

【詳細を解決するための手段】本発明は上記の課題に鑑みてなされ、本発明の目的はコロイド状の被除去物を含むコロイド溶液に凝集を促進する添加物質を入れて前記被除去物の凝集結子を生成し、第1のフィルタの表面に前記被除去物の凝集結子を吸引して生成したゲル膜より成る第2のフィルタを成膜し、該第2のフィルタで前記被除去物の凝集結子を透過することと特徴とするコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0032】本発明の他の目的は、前記添加物質として凝集剤あるいはpH調整剤を用いるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0033】本発明の他の目的は、前記凝集剤の添加量は生成された被除去物の凝集結子が既知しない範囲に設定するコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0034】本発明の他の目的は、前記凝集剤としてPAC(ポリ塩化アルミニウム)またはA12(SO4)3(硫酸バンド)を用いるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0035】本発明の他の目的は、前記pH調整剤としてHCl(塩酸)、NaOH(水酸化ナトリウム)を用いるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0036】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタは前記第2のフィルタの成膜時の透過量と前記第2のフィルタでの透過時の透過量がほぼ等量となる吸引圧力に選択されて成膜されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0037】本発明の他の目的は、前記吸引圧力は前記第2のフィルタの成膜時および透過時における透過量が長時間一定に保持できる臨界吸引圧力に設定されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0038】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタでの被除去物の透過時に前記吸引圧力は徐々に増加させて、前記第2のフィルタでの透過時の透過量を一定にするように制御するコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0039】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタは前記第2のフィルタの成膜時の吸引圧力と前記第2のフィルタでの透過時の吸引圧力とはほぼ等しくして成膜されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0040】本発明の他の目的は、前記吸引圧力は前記第2のフィルタの成膜時および透過時における吸引圧力が長時間一定に保持できる臨界吸引圧力に設定されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0041】本発明の他の目的は、前記被除去物はCMPスラリーから成るコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0042】本発明の他の目的は、前記被除去物はCMPスラリーおよびCMP時に発生する加工屑から成るコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0043】本発明の他の目的は、コロイド状の被除去物を含むコロイド溶液に原料を促進する添加物質を入れて前記被除去物の凝集粒子を生成し、第1のフィルタの表面に前記被除去物の凝集粒子を吸引して生成したゲル膜より成る第2のフィルタを成膜し、該第2のフィルタで前記被除去物の凝集粒子を透過し、前記第2のフィルタが目詰まりしたときに前記第2のフィルタを再生させて再び前記被除去物の透過を続けるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0044】本発明の他の目的は、前記添加物質として凝集剤あるいはpH調整剤を用いるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0045】本発明の他の目的は、前記凝集剤の添加量は生成された被除去物の凝集粒子が沈降しない範囲に設定するコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0046】本発明の他の目的は、前記凝集剤としてPAC（ポリ塩化アルミニウム）またはA12(SO4)3（硫酸バンド）を用いるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0047】本発明の他の目的は、前記pH調整剤としてHCl（塩酸）、NaOH（水酸化ナトリウム）を用いるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0048】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタは成膜時の透過量と透過時の透過量がほぼ等量になる吸引圧力で選択されて成膜されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0049】本発明の他の目的は、前記吸引圧力は透過時ににおける透過量が長時間一定に保持できる低圧吸引圧力に設定されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0050】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタは成膜時の吸引圧力と透過時の吸引圧力とは等しくして成膜されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0051】本発明の他の目的は、前記吸引圧力は前記第2のフィルタの成膜時および透過時における吸引圧力が長時間一定に保持できる低圧吸引圧力に設定されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0052】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタの成膜時および透過時に前記第2のフィルタ表面に気体の気泡を供給して並行流を発生させるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0053】本発明の他の目的は、前記気体の気泡は前記第2のフィルタの底面全体に渡って供給されるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0054】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタでの透過流量が減少したときに前記第2のフィルタの再

生を行うコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0055】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタの再生時には前記吸引を解除するコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0056】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタの再生時には気体の気泡の量を透過時より増量するコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0057】本発明の他の目的は、前記第2のフィルタの再生時に前記第1のフィルタに透過水を逆流させるコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0058】本発明の他の目的は、前記被除去物はCMPスラリーから成るコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0059】本発明の他の目的は、前記被除去物はCMPスラリーおよびCMP時に発生する加工屑から成るコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0060】本発明の他の目的は、前記被除去物はアンモニアを含むCMPスラリーから成るコロイド溶液に次亜亜硫酸または次亜亜硫酸ソーダを入れてpH調整したコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0061】一般に、CMPのスラリーに投入される砥粒のように200nmクラス以下の粒体を取り除くには、この粒体よりも小さな孔のフィルタ膜を採用するのが一般的である。しかし本発明は、微弱な吸引圧力で成膜された影響度の高いゲル膜を用いて、このゲル膜に水分が浸透する性質を利用して透過を実現したことにある。また本発明は流体に凝集剤あるいはpH調整剤を加えてコロイド溶液を予めゲル化し易いように凝集粒子にした後に透過を行うことにより、コロイド溶液の透過の効率を大幅に高める透過方法を実現できるものである。更に本発明はゲル膜のフィルタが透過を続けることで目詰まりしても、そのフィルタを再生して透過を継続できる長時間の透過が実現できるものである。

【0062】
【発明の実施の形態】本発明を説明する上で本発明に用いる用語の定義を明確にする。

【0063】コロイド溶液とは直径が1nm~1μmの大きな微粒子が媒質中に分散している状態をいう。この微粒子はブラウン運動をし、普通の場合は透過が半透過膜は透過しない性質がある。また凝集速度が非常に速い性質は微粒子間に静電気反発力が働いているため、接近する機会を少なくしていると考えられている。

【0064】ゾルはコロイド溶液とはほぼ同義に使用され、ゾルはゲルと異なり液体中に分散している流動性を示し、微粒子は活発にブラウン運動をしている。

【0065】ゲルはコロイド粒子が独立した運動性を失って、集合して固化した状態をいう。例えば寒天やゼラチンは温水中に溶かせば分散してゾルになるが、これを冷却すると流動性を失ってゲルとなる。ゲルには液体分の

多いヒドロゲルとやや乾燥したキセロゲルとがある。
 【0066】ゲル化の要因としては、分散媒の水を取り除いて乾燥させたり、シリカスラリー（ $\text{pH}9\sim10$ ）に電解質塩を添加して $\text{pH}6\sim7$ まで pH 調整をした後、冷却して凝縮性を失わせる等がある。

【0067】スラリーは粒子と液体および化学薬品を混合して、ボリッシングに使用するコロイド溶液またはゾルを言う。前述したCMPに用いる研磨剤をCMPスラリーと呼んでいる。CMPスラリーにはシリカ系研磨剤、酸化アルミニウム（アルミナ）系研磨剤、酸化セリウム（セリア）系研磨剤等が知られている。もっともよく利用されるのはシリカ系研磨剤であり、その中でもコロイダルシリカが広く用いられる。コロイダルシリカとは、 $7\sim300\text{nm}$ のコロイドサイズのシリカ超微粒子が水または有機溶媒中に沈降すること無く均質に分散している分散液であり、シリカゾルとも呼ばれる。このコロイダルシリカは水の中で粒子が単分散しているので、コロイド粒子の相互の反発力 1年以上 に散逸してほとんど沈降することはない。

【0068】本発明は被除去物がコロイド溶液あるいはゾルで液体中に含まれた状態の排水から被除去物を透過により取り除くコロイド溶液の透過方法を提供することにある。

【0069】被除去物は、 $3\text{nm}\sim2\mu\text{m}$ の粒径分布の微粒子が大量に入ったコロイド溶液（ゾル）であり、例えばCMPに用いるシリカ、アルミナあるいはセリア等の凝結と並位により削られて発生する半導体材料屑、金属屑および／または絶縁膜材料屑である。本実施例ではCMPスラリーとして、ロデールニッタ社製ILD130酸化膜研磨用のスラリーを用いた。このスラリーは $\text{pH}10$ 、凝結粒径 $10\sim200\text{nm}$ のシリカを主成分としたアンモニア系のスラリーである。被アルカリ性のために分散性が強く、なかなかゲル化が困難なスラリーである。

【0070】図1を参照して本発明の原理を説明する。
 【0071】本発明は、コロイド溶液（ゾル）の被除去物が混入された液体（排水）を、被除去物から形成したゲル膜から成るフィルタで除去するものである。

【0072】具体的に説明すると、有機高分子の第1のフィルタ1表面に、コロイド溶液の被除去物であるCMPスラリーから形成した第2のフィルタ2となるゲル膜を形成し、このフィルタ1、2をタンク内の液体3中に浸漬し、被除去物が入った排水を透過するものである。被除去物は予め添加された凝集剤あるいは pH 調整剤の働きで最初のフィルタより凝集された大きなゾル粒子を形成してゲル化し易くする点に特徴がある。

【0073】第1のフィルタ1は、ゲル膜を付着させることができる原理的に考えて有機高分子系、セラミックス系とどちらでも採用可能である。ここでは、平均孔径 $0.25\mu\text{m}$ 、厚さ 0.1mm のポリオレフィン系の高

分子膜を採用した。このポリオレフィン系から成るフィルタ膜の表面写真を図2Bに示した。

【0074】また、第1のフィルタ1はフレーム4の両面に設けられた平膜構造を有し、液体に垂直になるように浸漬され、フレーム4の中空部から排水6により吸引する様に構成され、着7を取り出せる。

【0075】次に、第2のフィルタ2は第1のフィルタ1表面全体に付着され、被除去物の凝集したゾル粒子を吸引することによってゲル化して形成されるゲル膜である。一般にゲル膜はゼリー状であるので、フィルタとしての働きは無いと考えられている。しかし、本発明ではこのゲル膜の生成条件を選択することで第2のフィルタ2の機能を持たせることができる。この生成条件は後で詳述する。

【0076】では、上記した被除去物のコロイド溶液（ゾル）で被除去物のゲル膜である第2のフィルタ2を形成し、被除去物を取り除く速度について図1および図2Aを参照して説明する。

【0077】コロイド溶液（ゾル）の被除去物が混入された液体（排水）にはまず凝集剤あるいは pH 調整剤が入れられる。この凝集剤あるいは pH 調整剤は本来ゾル粒子の静電斥力の反発力を弱めて、複数のゾル粒子が凝集したやや大きなゾル粒子を形成する。特に、ゲル化し易い被除去物のコロイド溶液では予め凝集剤あるいは pH 調整剤でコロイド溶液をゲル化し易い状態にする。次の透過工程で効率よくゲル化されて透過を行える。すなわち、この大きなゾル粒子もゾルの流動性は失わず、ゲル化はしていないが、かなりゲル化し易い状態に置かれている。図1では大きなゾル粒子を2個のゾル粒子が結合したように表しているが、この個数には関係ない。通常約 $20\sim200\text{nm}$ 程度の大きさのゾル粒子が凝集剤あるいは pH 調整剤の働きでその反発力が弱められて、約 100nm 程度の大きさの凝集されたゾル粒子となることを表している。

【0078】凝集剤の添加量はゲル化してフロックを形成し自重で沈降するまでの多量ではなく、ゾル粒子が凝集して大きなゾル粒子を形成する少量で十分である。 pH 調整剤の添加量は pH を6〜7の中性にする程度であり、これも中性化してゾル粒子の反発力を弱めてゲル化を促進するためである。具体的には凝集剤としてはPA C（ポリ塩化アルミニウム）またはA12（SO4）3（硫酸バンド）等の凝集剤と同様のものを用いる。また、 pH 調整剤としてはHCl（塩酸）、NaOH（水酸化ナトリウム）等を用いる。

【0079】第1のフィルタ1は多数のフィルタ11を有し、このフィルタ11の開口部および第1のフィルタ1の表面に層状に形成されている被除去物13のゲル膜が第2のフィルタ2である。第1のフィルタ1の表面には凝集剤あるいは pH 調整剤により予めゲル化し易くなった被除去物13の凝集粒子があり、この凝集粒子

はポンプからの吸引圧力により第1のフィルタ1を介して吸引され、液体3の水分が吸い取られるために乾燥(脱水)してすぐゲル化して第1のフィルタ1表面に第2のフィルタ2が形成される。

【0080】第2のフィルタ2は被除去物13の凝集粒子から形成されるので直ちに所定の濃度になり、この第2のフィルタ2を利用してコロイド溶液の被除去物の凝集粒子の透過を開始される。従ってポンプ6で吸引しながら透過を繰り返すと、第2のフィルタ2の表面には凝集粒子のゲル膜が構築されて厚くなり、やがて第2のフィルタ2は目詰まりして透過を続けられなくなる。この間に被除去物の凝集粒子はゲル化されながら、第2のフィルタ2の表面に付着して排水が第1のフィルタ1を通過して透過水として取り出される。

【0081】図2Aにおいて、第1のフィルタ1の片面には、被除去物が浸入されたコロイド溶液の排水があり、第1のフィルタ1の反対面には、第1のフィルタ1を通過した透過水が生成されている。矢印の方向に排水は吸引されて流れ、この吸引によりコロイド溶液中の凝集粒子が第1のフィルタ1に近づくにつれて静電気反発力を失いゲル化されていくつかの凝集粒子が結合したゲル膜が第1のフィルタ1表面に吸着されて第2のフィルタ2が形成される。この第2のフィルタ2の貼きでコロイド溶液中の被除去物はゲル化されながら排水の透過が行われる。第1のフィルタ1の反対面からは透過水が吸引される。

【0082】このように第2のフィルタ2を介してコロイド溶液の排水をゆくりと吸引すること、排水中の水が透過水として取り出せ、被除去物は乾燥してゲル化し第2のフィルタ2表面に構築されて被除去物の凝集粒子はゲル膜として構築される。

【0083】次に、第2のフィルタ2の生成条件について図3を参照して説明する。図3は第2のフィルタ2の生成条件とその後の透過量を示している。

【0084】本発明の方法では、まず第2のフィルタ2の生成と透過の工程から構成されている。

【0085】第2のフィルタ2の生成工程において、前述したロドネルタ社製ILD1300酸化還元剤用のスラリー等の強アルカリ性のCMPスラリーを用いた場合には、ゲル化し難い性質を有しているため、単純にのみでは被除去物のゲル膜がなかなか生成されない。このために第2のフィルタ2は成膜状態が悪く、その第2のフィルタ2のゲル膜の間には被除去物のゾル粒子が入り込み、第2のフィルタ2は詰まり気味となつて透過量も少ない。

【0086】本発明では、強アルカリ性のCMPスラリーを用いた場合には、第2のフィルタ2の生成時に凝集剤例えば、 $A12(SO_4)_3$ (硫酸バンド)を100mg/lを加えて大きな被除去物の凝集粒子を作りゲル化し易くしてから、第2のフィルタ2の生成を行う。凝集

剤を入れた場合の透過速度は80ppm程度であり、凝集粒子がすぐにゲル化して第2のフィルタ2が形成されることを示している。一方、凝集剤を入れない場合はゲル化速度は150ppmと増加し、第2のフィルタ2がすぐに所定の厚みのゲル膜に成長しないために透過が十分に行われていないことを示している。

【0087】次に、第2のフィルタ2の透過条件について説明する。第2のフィルタ2の生成条件により透過時の被除去物透過量が大きく異なり、第2のフィルタ2の情

10 製条件を適切に選択しないと、ゲル膜の第2のフィルタ2の特性ではほとんど透過できないことが明らかとなる。これは従来ではコロイド溶液の透過は不可能であると言われてきた事実と一致している。

【0088】図3Bに示す特性は、図3Aに示す方法で実験的に求められたものである。すなわち、円筒の容

20 21の底部に第1のフィルタ1を設け、ロドネルタ社製ILD1300酸化還元剤用のスラリー2の原液50ccと凝集剤とを入れて吸引圧力を定めてゲル膜の生成を行う。続いて吸ったスラリー2を捨てて被除去物を100cc入れ、極めて低い吸引圧力で透過を行うものである。これにより第2のフィルタ2となるゲル膜の透過特性を調べることが出来る。なお、このときの第1のフィルタ1は直径47mmのものを用い、その面積は1734mm²である。

【0089】図3Bにおいて、ゲル膜の生成工程では、吸引圧力を-55cmHg、-30cmHg、-10cmHg、-5cmHg、-2cmHgと変えて120分間成膜を行い、ゲル膜の性質を調べた。この結果、吸引圧力を-55cmHgと強く設定すると2時間で透過量は16ccと一番多く、順に2.5cc、7.5cc、6cc、4.5ccとなる。

【0090】次に、精製水に入れ替えてこのゲル膜で透過を行う。このときの吸引圧力は-10cmHg一定に設定される。吸引圧力-55cmHgで成膜されたゲル膜ではわずかに、75cc/時間の透過速度がない。吸引圧力-30cmHgで成膜されたゲル膜では約1cc/時間の透過量である。しかし、吸引圧力-10cmHgのゲル膜では2.5cc/時間、吸引圧力-5cmHgのゲル膜では3.25cc/時間、吸引圧力-2cmHgのゲル膜では3.1cc/時間の透過量となり、極めて弱い吸引圧力で成膜されたゲル膜は透過工程でも安定して透過が行える。この実験結果から、第2のフィルタ2のゲル膜の生成工程では約3cc/時間の透過量になるように吸引圧力を設定すれば、その後の透過工程での透過量が一番大きくなることが明らかである。

【0091】この理由は吸引圧力が強いと、成膜されるゲル膜が影響度が低く、緻密で硬くなり、ゲル膜が水分の含有が少なく収縮された状態であるため、精製水が浸透する道路がほとんど無くなるためであると考えられる。

15

【0092】これに対して吸引圧力を弱くすると、成膜されるゲル膜は膨潤度が高く、密度が低く柔らかくなり、ゲル膜に水分の含有が多く影響された状態のまま成膜され、精製水が透過する道路を多く確保できる。ちょうど密着がゆっくりに降り積もる状態を考えれば容易に理解できる。本発明の特徴はこの微弱な吸引圧力で成膜された膨潤度の高いゲル膜を用いて、このゲル膜に水分が透過する性質を利用して透過を実現したことにある。

【0093】図2に示すフィルタは図1のフィルタの片側を示しており、実際にはゲル膜がどのように付着するかを説明する模式図である。

【0094】第1のフィルタ1はコロイド溶液の排水に垂直に立てて浸漬され、排水は濾除去物13が分散したコロイド溶液となっている。この排水に凝集剤あるいはpH調整剤を添加すると、凝集剤あるいはpH調整剤が核となって濾除去物13が複数個結合した凝集粒子を作る。この凝集粒子を小さい黒丸で示している。ポンプ6により第1のフィルタ1を介して排水を微弱な吸引圧力で吸引すると、第1のフィルタ1表面に濾除去物の凝集粒子が互いに結合してゲル化し、第1のフィルタ1の表面に吸着される。白丸で示すゲル化した凝集粒子14は第1のフィルタ1のフィルタ孔11より大きいものが第1のフィルタ1表面に吸着して積層され、ゲル膜より成る第2のフィルタ2を形成する。なおフィルタ孔11より僅か小さい凝集粒子14は第1のフィルタ1を通過するが、第2のフィルタ2を成膜する工程では透過水は再び排水に循環されるので問題はない。そして前述したように約120分間を掛けて第2のフィルタ2が形成される。この成膜する工程では、極めて微弱な吸引圧力で吸引されているのでゲル化した凝集粒子14はいろいろな形状の隙間を形成しながら積層され、極めて膨潤度の低い柔らかいゲル膜の第2のフィルタ2となる。排水中の水はこの膨潤度の高いゲル膜を透過して吸引されて第1のフィルタ1を通過して透過水として取り出され、最終的に排水は透過されることになる。

【0095】すなわち、本発明では膨潤度の高いゲル膜で第2のフィルタ2を形成し、第1のフィルタ1から微弱な吸引圧力で吸引すること第1のフィルタ1に付着するゲル膜にきまれる水分を吸収させてゲル膜を収縮させて、そのゲル膜に排水に接するゲル膜から水分を透過させて補給して膨潤させることを繰り返して、第2のフィルタ2を水分のみ透過させて透過するのである。

【0096】また、第1のフィルタ1には排水の底面から空気の気泡12を送り、第1のフィルタ1の表面に沿って排水と並行流を形成している。これは第2のフィルタ2が第1のフィルタ1の表面全体に均一に付着するためと第2のフィルタ2に隙間を形成して柔らかく付着するためである。具体的には1.8リットル/分のエア流量に設定されているが、第2のフィルタ2の質により選択される。

16

【0097】次に透過工程では、この第2のフィルタ2の表面に微弱な吸引圧力により白丸で示すゲル化した凝集粒子14が吸着されながら徐々に積層される。このときに精製水は第2のフィルタ2および更に積層される白丸で示すゲル化した凝集粒子14を透過して第1のフィルタ1から透過水として取り出される。すなわち排水にきまれる。例えばCMPの場合にはシリカ、アルミナあるいはセリア等の粒状と凝粒により削られて発生する半導体材料屑、金属屑および/または絶縁膜材料屑等の加工屑はゲルとして第2のフィルタ2の表面に徐々に積層して捕獲され、水はゲル膜を透過して第1のフィルタ1から透過水として取り出される。

【0098】しかし、図3Bに示すように長時間透過を続けると、第2のフィルタ2表面には厚いゲル膜が付着するために上述した隙間もやがて目詰まりを起し、透過水は取り出せなくなる。このために透過能力を再生するにはこの積層されたゲル膜を除去することが必要になる。

【0099】続いて、図4を参照してより具体化された透過装置を説明する。

【0100】図4において、50は原水タンクである。このタンク50の上方には、排水供給手段としてパイプ51が設けられている。このパイプ51は濾除去物が侵入した流体をタンク50に導入する。例えば、半導体分野で説明すると、ダイシング装置、バックグラインド装置、ミラーポリッシング装置またはCMP装置から流れ出るコロイド溶液の濾除去物が侵入された排水（原水）が導かれる所である。尚、この排水は、CMP装置から流れる粒状、凝粒により研削または研削された屑が侵入された排水として説明していく。

【0101】また65は薬剤容器で、66は薬剤容器65から薬剤を原水タンク50に導入するパイプである。薬剤としては前述したように添加物質として用いられる凝集剤あるいはpH調整剤が入れられている。

【0102】原水タンク50に貯められた原水52の中には、第2のフィルタが形成されたフィルタ装置53が複数個設置される。このフィルタ装置53の下方には、例えばパイプに小さい孔を開けたような、また魚の水槽に使うバリン格装置の如き、散気管54が設けられ、ちょうどフィルタ装置53の表面を通過するようにその位置が調整されている。この散気管54はフィルタ装置53の底面全体に渡って配置され、気泡をフィルタ装置53の全面に均一に供給出来るようになっている。55はエアポンプである。ここでフィルタ装置53は図1に示す第1のフィルタ1、フレーム4、中空部5および第2のフィルタ2を指している。

【0103】フィルタ装置53に固定されたパイプ56は、図1のパイプ8に相当するものである。このパイプ56は、フィルタ装置53で透過された透過水が流れる。バルブV1を介して吸引を行うマグネットポンプ5

7に接続される。パイプ58はマグネットポンプ57からコントロールバルブCV1を介してバルブV3およびバルブV4に接続されている。またパイプ56のバルブV1の後に第1の圧力計59が設けられ、吸引圧力 P_1 を測定している。更にパイプ58のコントロールバルブCV1の後に流量計Fおよび第2の圧力計60が設けられ、流量計61で一定の流量になるように制御されている。またエアポンプ55からのエア流量はコントロールバルブCV2で制御される。

[0104]パイプ51から供給された原水52は、原水タンク50に貯められ、フィルタ装置53により透過される。このフィルタ装置に取り付けられた第2のフィルタ2の表面は、気泡が通過し、気泡の上昇力や破裂により並行流を生じさせ、第2のフィルタ2に吸着するゲル化した結核除去物を動かし、フィルタ装置53の全面に均一に吸着させてその透過能力が低下しないように維持されている。

[0105]ここで前述したフィルタ装置53、具体的には原水タンク50の中に浸漬されるフィルタ装置53について図5および図6を参照しながら説明する。

[0106]図5Aに示す符号30は、縦線の如き形状のフレームであり、図1のフレーム4と対応する。このフレーム30の両面には第1のフィルタ1（図1）となるフィルタ膜31、32が貼り合わされ組定されている。そしてフレーム30、フィルタ膜31、32で囲まれた内側の空間33（図1の中空部6と対応する）には、パイプ34（図1のパイプ8と対応する）を吸引することにより、フィルタ膜31、32により透過される。そしてフレーム30にシールされて取り付けられているパイプ34を介して透過水が取り出されている。もちろんフィルタ膜31、32とフレーム30は、排水がフィルタ膜以外から前記空間33に侵入しないように完全にシールされている。

[0107]図5Aのフィルタ膜31、32は、薄い樹脂膜であるため、吸引されると内側に反り、破裂に至る場合もある。そのため、この空間をできるだけ小さくし、透過能力を大きくするために、この空間33を大きく形成する必要がある。これを解決したものが、図5Bである。図5Bでは、空間33が9層しか示されていないが、実際は多数形成される。また実際に採用したフィルタ膜31は、約0.1mm厚さのポリオレフィン系の高分子膜であり、図5Bに示す如く、薄いフィルタ膜が袋状に形成されており、図5BではFで示した。この袋状のフィルタFの中に、パイプ34が一体化されたフレーム30が挿入され、前記フレーム30と前記フィルタFが貼り合わされている。符号RGは、押え手段であり、フィルタFが貼り合わされた枠を両側から押えらるものである。そして押え手段の開口部OPからは、フィルタFが露出している。詳細については、図6を参照して再度説明する。

[0108]図5Cは、フィルタ装置53自身を円筒形にしたものである。パイプ34に取り付けられたフレームは、円筒形で、側面には開口部OP1、OP2が設けられている。開口部OP1と開口部OP2に対応する側面が取り除かれているため、開口部間には、フィルタ膜31を支持する支持手段SUSが設けられることになる。そして側面にフィルタ膜31が貼り合わされる。

[0109]更に図6を参照して、図5Bのフィルタ装置53を詳述する。

[0110]まず図5Bのフレーム30に相当する部分30aを図6Aおよび図6Bで説明する。部分30aは、見た限り線ボールの様な形状に成っている。0.2mm程度の薄い樹脂シートSHT1、SHT2を重ね、その間に縦方向にセクションSCが複数設けられ、樹脂シートSHT1、SHT2、セクションSCで囲まれて空間33が設けられる。この空間33の断面は、縦3mm、横4mmから成る矩形であり、別の表現をすると、この矩形断面を持ったストローが何本も並べられ一体化されたような形状である。部分30aは、両側のフィルタ膜FTを一定の間隔で保持しているため、以下スベサと呼ぶ。

[0111]このスベサ30aを構成する薄い樹脂シートSHT1、SHT2の表面には、直径1mmの孔HLがたくさん開けられ、その表面にはフィルタ膜FTが貼り合わされている。よって、フィルタ膜FTで透過された透過水は、孔HL、空間33を通り、最終的にはパイプ34から出ていく。

[0112]またフィルタ膜FTは、スベサ30aの両面SHT1、SHT2に貼り合わされている。スベサ30aの両面SHT1、SHT2には、孔HLの形成されない部分があり、ここに直接フィルタ膜FTが貼り付けられ、孔HLの形成されていない部分に対応するフィルタ膜FTは、透過能力が無く排水が通過しないため、結核除去物が捕獲されない部分が発生する。この現象を防止するため、フィルタ膜FTは、少なくとも2枚貼り合わされている。一番表側のフィルタ膜FT1は、結核除去物を捕獲するフィルタ膜で、このフィルタ膜FT1からスベサ30aの表面SHT1に向かうにつれて、フィルタ膜FT1の孔よりも大きな孔を有するフィルタ膜が設けられ、ここではフィルタ膜FT2が一枚貼り合わされている。従って、スベサ30aの孔HLが形成されていない部分でも、間にフィルタ膜FT2が設けられているため、フィルタ膜FT1全面が透過能力を有するようになり、フィルタ膜FT1全面に結核除去物が捕獲され、第2のフィルタ膜が裏面の面SH1、SH2全面に形成されることになる。また図面都合で、フィルタ膜SHT1、SHT2が矩形のシートの様に表されているが、実際は図5Bに示すように袋状に形成されている。

[0113]次に、袋状のフィルタ膜SHT1、SHT

2. スペース30aおよび押さえ手段RGがどのように取り付けられているか、図6A、図6Cおよび図6Dを参照して説明する。

[0114] 図6Aは完成図であり、図6Cは、図6AのA-A線に示すように、パイプ34端部からパイプ34の延在方向（縦方向）に切断した図を示し、図6Dは、B-B線に示すように、フィルタ装置35を水平方向に切断した断面図である。

[0115] 図6A、図6C、図6Dを見ると判るように、袋状のフィルタ膜FTに挿入されたスペース30aは、フィルタ膜FTも含めて4側面が押さえ手段RGで挟まれている。そして袋状にした3側面および残りの1側面は、押さえ手段RGに塗布された接着剤AD1で固定される。また残りの1側面（袋の開口部）と押さえ手段RGとの間には、空間SPが形成され、空間33に発生した透過水は、空間SPを介してパイプ34へ吸引される。また押さえ金具RGの開口部OPには、接着剤AD2が全面に覆り付けられ、完全にシールされ、フィルタ以外から液体が侵入できない構造になっている。

[0116] よって空間33とパイプ34は連通しており、パイプ34を吸引すると、フィルタ膜FTの孔、スペース30aの孔HLを介して液体が空間33に向かって通過し、空間33からパイプ34を経由して外部へ透過水を輸送できる構造となっている。

[0117] ここで用いるフィルタ装置53は、図6の構造を採用しており、フィルタ膜を取り付けるフレーム（押さえ金具RG）の大きさはA4サイズであり、具体的には縦：約19cm、横：約28.8cm、厚み：5～10mmである。実際にはフィルタ装置53はフレームの両面に設けられるので、上記した2倍の面積（面積：0.109m²）となる。しかし原水タンク50の大きさによりフィルタ装置の枚数や大きさは自由に選べ、求められる透過量から決められる。

[0118] 続いて、図4に示す透過装置を用いて実際の透過方法を具体的に説明する。

[0119] まず原水タンク50にコロイド溶液の被除去物が吸入された排水をパイプ57を介して入れる。続いて、この排水にパイプ69から添加物質である凝集剤あるいはpH調整剤を投入する。その後、このタンク50の中に第2のフィルタ2が形成されていない第1のフィルタ1のみのフィルタ装置53を浸漬し、パイプ56を介してポンプ57で微弱な吸引圧力で吸引しながら排水を循環させる。循環経路はフィルタ装置53、パイプ56、バルブV1、ポンプ57、パイプ58、コントロールバルブCV1、流量計Q1、光センサー62、バルブV3であり、排水はタンク50から吸引されたタンク50に戻される。

[0120] 循環させることによりフィルタ装置53の第1のフィルタ1（図5では31）には、第2のフィルタ2が成長され、最終的には目的のコロイド溶液の被

除去物が捕獲される像になる。

[0121] すなわち、ポンプ57により第1のフィルタ1を介して排水を微弱な吸引圧力で吸引すると、被除去物の凝集粒子は容易にゲル化して第1のフィルタ1の表面に吸着される。ゲル化した凝集粒子は第1のフィルタ1のフィルタ孔1より大きいものが第1のフィルタ1表面に吸着して捕獲され、ゲル膜より成る第2のフィルタ2を形成する。なお凝集粒子は第1のフィルタ1を通過するが、第2のフィルタ2の成長とともに排水中の水はゲル膜を通路として吸引されて精製水として取り出され、排水は透過されるようになる。

[0122] 光センサー62で透過水に含まれる凝集粒子の濃度を監視し、凝集粒子が所望の濃度よりも低いことを確認して透過を開始する。透過が開始される時は、バルブV3が光センサー62からの検出信号で閉じられ、バルブV4が開かれて前述した循環経路は閉じられる。従って、バルブV4から精製水が取り出される。散気管54からは常時エアーポンプ5から供給される空気の気泡がコントロールバルブV2で調整されてフィルタ装置53の表面に供給されている。

[0123] そして連続して透過が続けられると、原水タンク50の排水中の水は精製水としてタンク50の外に取り出されるので、排水中の被除去物の濃度は低くなる。すなわち、コロイド溶液は捕獲されて粘度を増してくる。このために原水タンク50にはパイプ51から排水を補充して、排水の粘度の上昇を抑えて透過の効率を上げる。しかし、フィルタ装置53の第2のフィルタ2表面にゲル膜が厚く付着して、やがて第2のフィルタ2は目詰まりを起こし、透過が行えない状態になる。

[0124] フィルタ装置53の第2のフィルタ2が目詰まりを起こすと、第2のフィルタ2の透過能力の再生を行う。すなわち、ポンプ57を停止し、フィルタ装置53に加わる負の吸引圧力を解除する。

[0125] 図7に示すその模式図を参照して、その再生工程を更に詳述する。図7Aは透過工程のフィルタ装置53の状態を示している。第1のフィルタ1の中部部5は微弱な吸引圧力によりは外側に比較すれば負圧となっているので、第1のフィルタ1は内側に膨んだ形状になっている。従って、その表面に吸着される第2のフィルタ2も同様に内側に膨んだ形状になっている。更に第2のフィルタ2の表面に徐々

に吸着されるゲル膜も同様である。

[0126] ところが、再生工程ではこの微弱な吸引圧力が停止されてはば大気圧に戻る。フィルタ装置53の第1のフィルタ1は元の状態に戻る。これにより第2のフィルタ2およびその表面に吸着されたゲル膜も同様に戻る。この結果、まずゲル膜を吸着していた吸引圧力がなくなると、ゲル膜はフィルタ装置53への吸着力を失うと同時に外側に膨らむ力を受ける。これにより、吸着したゲル膜は自重でフィルタ装置53から離脱

を始める。更に、この凝集を始めるために散気管54からの気泡の量を2倍程度に増加させると良い。実際に依れば、フィルタ装置53の下流から船舶が始まり、音前の様に第1のフィルタ1表面の第2のフィルタ2のゲル膜が膨張し、原水タンク50の底面に沈降する。その後、第2のフィルタ2は前述した循環経路で排水を循環させて再度成膜を行うと良い。この再生工程で第2のフィルタ2は元の状態まで戻り、排水の透過を行える状態まで復旧し、再び排水の透過を行う。なお、再生工程で第2のフィルタ2を形成する前に、凝集物のゲル化を容易にするために添加物として前述した凝集剤あるいはpH調整剤を投入する。

【0127】更に、この再生工程で中空部5に透過水を透過させると、第1に、第1のフィルタ1が元の状態に戻るのを助け且つ透過水の静水圧が周りに更に外側に膨らむ力に加え、第2に、第1のフィルタ1の内側からフィルタ孔11を通して透過水が第1のフィルタ1と第2のフィルタ2の境界にしみ出して第1のフィルタ1の表面から第2のフィルタ2のゲル膜が膨張するのを促進する。

【0128】上述のように第2のフィルタ2を再生させながら透過を続けると、原水タンク50の排水の排除去物の濃度が上昇し、やがて排水もかなりの粘度を有する。従って、排水の排除去物の濃度が所定の濃度を越えたら、透過作業を停止し沈降させるために放置する。するとタンク50の底に濃縮スラリーが貯まり、このゲルの濃縮スラリーをバルブ64を開けて回収する。回収された濃縮スラリーは圧縮または乾燥処理してその中に含まれる水を除去して更にその量を圧縮する。これにより産業廃棄物として扱われるスラリーの量は大幅に減少できる。

【0129】図8を参照して、図4に示す透過装置の運転状況を説明する。運転条件は前述したA4サイズのフィルタ装置53の1枚の両面（面積：0.109m²）を用いたものである。初期流量は前述したように透過効率のよい3cc/時間（0.08m³/日）に設定し、再生後流量も同じに設定している。エアブロー量は成膜および透過時1.8L/分、再生時3L/分としている。P_{in}および再P_{in}は吸引圧力であり、圧力計58で測定される。P_{out}および再P_{out}はパイプ59の圧力であり、圧力計80で測定される。流量および再生量は流量計61で測定され、フィルタ装置53から吸引される透過量を表している。

【0130】図8で左側のY軸は圧力（単位：MPa）を示し、X軸に近づくほど圧力が大きくなることを示している。右側のY軸は流量（単位：cc/分）を示す。X軸は成膜からの経過時間（単位：分）を示す。

【0131】本発明のポイントであるが、第2のフィルタ2の成膜工程、透過工程および再生後の透過工程において、流量および再流量は3cc/時間を維持するよう

に制御している。このために成膜工程ではP_{in}は-0.001MPaから-0.005MPaと極めて微弱の吸引圧力で徐々に吸引されたゲル膜で第2のフィルタ2を形成している。

【0132】次に、透過工程ではP_{in}は-0.005MPaから徐々に大きくして、一定の流量を確保しながら透過を続ける。透過は約1000分続けられ、やがて流量が減少し始めたときに再生工程を行う。これは第2のフィルタ2の表面にゲル膜が厚く付着して目詰まりを起すためである。

【0133】更に、第2のフィルタ2の再生が行われると、凝集剤あるいはpH調整剤を投入し徐々に再P_{in}を大きくしながら一定の再流量で再度透過を続ける。第2のフィルタ2の再生および再透過は原水52が所定の濃度、具体的に濃縮度が5倍から10倍になるまで続けられる。

【0134】また、上述した運転方法は異なり、吸引圧力を透過流量の多い-0.005MPaに固定して透過を行う方法も採用できる。この場合は、第2のフィルタ2の目詰まりとともに透過流量は徐々に減少するが、透過時間を長く取れ且つポンプ57の制御が簡単となる利点がある。従って、第2のフィルタ2の再生は透過流量が一定値以下に減少したときに行えば良い。

【0135】図9を参照して本発明の凝集剤を用いた場合と用いないときの透過の積算量を比較する。

【0136】実験条件は前述したA4サイズのフィルタ装置53の1枚の両面（面積：0.109m²）を用いたものである。ロデーニツキ社製ILD1300酸化膜研削用のスラリーを精製水で20重量%に希釈し、凝集剤としてA12(SO4)3（硫酸バンド）をゲル膜生成工程毎に100mg/L添加して透過を行う場合を四角で示し、凝集剤を一切添加しない透過を行う場合を三角で示す。吸引圧力は97kPaで保持している。また、ゲル膜生成工程および透過工程は各サイクルとも120分とし、その間に各10分間の前述した再生工程を配置している。

【0137】図9から明白なことは、各サイクルともに凝集剤を用いた場合はゲル膜の生成が早く、良好な積算の第2のフィルタ2が形成されるためにすぐに透過工程に入ることができ、透過量も必然的に多くなる。一方、凝集剤を用いない場合は、ゲル膜の生成が十分でなく、第2のフィルタ2の形成が遅れ、透過工程に入るまでに時間が掛かるために透過量も少なくなる。

【0138】従って、透過の積算量は本発明の凝集剤を用いた場合では4サイクルで約3500ccと大抵に透過量が減少する。更に、凝集剤を用いない場合はすぐに目詰まりを起こし、各サイクルともすぐに5cc/min程度で透過量が飽和する。これは凝集剤粒子からゲル膜を作る方が速かに透過をし易いことを示している。

【0139】また、凝集剤を入れた場合の透過液のケイ素濃度は80ppm程度であり、凝集粒子がすぐにゲル化して第2のフィルタ2が形成されることを示している。一方、凝集剤を入れない場合はケイ素濃度は150ppmと増加し、第2のフィルタ2がすぐに所定の厚みのゲル膜に成長しないために透過が十分に行われていないことを示している。

【0140】図10は、CMP用スラリーの中に含まれる砥粒の粒径分布を示すものである。この砥粒は、S₁：融化物から成る増幅絶縁膜をCMPするものであり、材料はS₁：融化物から成り、一般にシリカと呼ばれているものである。最小粒子径は約0.076μm、最大粒子径は、0.34μmであった。この大きな粒子は、この中の粒子が複数集まって成る凝集粒子である。また平均粒径は、約0.1448μmであり、この粒径0.13〜0.15μmで分布がピークとなっている。またスラリーの調整剤としては、KOHまたはNH₃が一般的に用いられる。またpHは、約10から11の間である。

【0141】具体的に、CMP用の砥粒はシリカ系、アルミナ系、酸化セリウム系、ダイヤモンド系が主であり、他に酸化クロム系、酸化鉄系、酸化マンガン系、BaCO₄系、酸化アンチモン系、ジルコニア系、イットリア系がある。シリカ系は、半導体の増幅絶縁膜、P-Si、SOI等の平坦化、Al₂O₃ガラスディスクの平坦化に使用されている。アルミナ系は、ハードディスクのポリッシング、金属金錠、S₁：融化物等の平坦化に使用されている。また酸化セリウムは、ガラスのポリッシング、S₁：融化物のポリッシングとして、酸化クロムは、鉄鋼の表面研削に使用されている。また酸化マンガン、BaCO₄は、タングステン電極のポリッシングに使用されている。

【0142】更には、融化物ゾルと呼ばれ、このゾルは、シリカ、アルミナ、ジルコニア等、金属融化物または一部水酸化物から成るコロイドサイズの微粒子が水または溶媒中に均一に分散されているモノで、半導体デバイスの増幅絶縁膜やメタルの平坦化に使用され、またアルミナ・ディスク等の情報ディスクにも使用されている。

【0143】図11を参照して本発明の他の実施形態を説明する。なお、図4と同一構成要素は同一符号を付した。

【0144】図11において、50は原水タンクである。このタンク50の上方には、排水供給手段としてパイプ51が設けられている。このパイプ51は抜除去物が入った流体をタンク50に導入する。具体的に、アンモニア系の強アルカリ性のCMPスラリー例えば、ロデールニッタ社製ILD1300酸化膜研削用のスラリー等が導入された排水（原水）が導かれる。

【0145】また65は薬剤発生容器で、66は薬剤発生管で65から薬剤を原水タンク50に導入するパイプである。薬剤発生容器65には塩化ナトリウムを溶かし

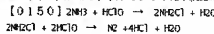
た水が入れられ、電気分解により次亜塩素酸または次亜塩素酸ソーダを作っている。従って、パイプ66からはバルブV7を開いたときに、次亜塩素酸または次亜塩素酸ソーダを含む電解水が供給される。なお、電気分解によらず直接次亜塩素酸を用いても良い。

【0146】原水タンク50に貯められた原水52の中には、第2のフィルタが形成されたフィルタ装置53が複数設置される。このフィルタ装置53の下方には、例えばパイプに小さい孔を開けたような、または魚の水槽に使うバリング装置の如き、散気管54が設けられ、ちょうどフィルタ装置53の表面を通過するようにその位置が調整されている。この散気管54はフィルタ装置53の底面全体に渡って配置され、気泡をフィルタ装置53の全面に均一に供給出来るようになっている。55はエアポンプである。ここでフィルタ装置53は図1に示す第1のフィルタ1、フレーム4、中空部5および第2のフィルタ2を指している。

【0147】フィルタ装置53に固定されたパイプ56は、図1のパイプ8に相当するものである。このパイプ56は、フィルタ装置53で透過された透過流体が流れ、バルブV1を介して吸引を行うウグネットポンプ57に接続される。パイプ58はマグネットポンプ57からコントロールバルブCV1を介してバルブV3およびバルブV4に接続されている。またパイプ56のバルブV1の後に第1の圧力計59が設けられ、吸引圧力P₁を測定している。更にパイプ58のコントロールバルブCV1の後には流量計Fおよび第2の圧力計60が設けられ、流量計61で一定の流量になるように制御している。またエアポンプ55からのエア流量はコントロールバルブCV2で制御される。

【0148】パイプ51から供給された原水52は、原水タンク50に貯められ、フィルタ装置53により透過される。このフィルタ装置に取り付けられた第2のフィルタ2の表面は、気泡が通過し、気泡の上昇力や破裂により並行流を発生させ、第2のフィルタ2に吸着するゲル化した被除去物を助かし、フィルタ装置53の全面に均一に吸着させてその透過能力が低下ないように維持されている。

【0149】アンモニア系のCMPスラリーを用いた場合は、透過水もアンモニア系がするため何らかの処理をする必要がある。しかし、原水タンク50に次亜塩素酸または次亜塩素酸ソーダを含む電解水あるいは直接次亜塩素酸を入れると、以下の化学反応が起る。



すなわち、アンモニア系のCMPスラリーを含む排水に次亜塩素酸(HClO)または次亜塩素酸ソーダ(NaClO)を入れると、クロアミン(NHCl)と水になり、更にクロアミンが次亜塩素酸と反応して塩素ガス(N₂)と塩酸と水になる。従って、排水中のアンモニアは塩素ガスに

なり空気中に放出され、塩酸はアンモニア系のCMPスラリーを中性に持っていきようにpH調整される。この次要塩素酸により脱塩素反応により、透過水のアンモニア臭は無くなり、強アルカリ性の排水はpH調整されてよりゲル化が進む方向になり、本来ゲル化が難しいとされたアンモニア系のCMPスラリーを効率よく処理できる。

【0151】

【発明の効果】一般に、CMPのスラリーに投入される微粒のように主に0.15μmクラス以下の微粒を取り除くには、この微粒よりも小さな孔のフィルタ膜を採用するのが一般的であるが、このようなフィルタ膜は存在しないので透過をすることができなかった。しかし、本発明は主に0.15μm以下の小さな孔のフィルタ膜を用いることなく、凝集剤あるいはpH調整剤のゲル化を助ける働きを用いてコロイド溶液の被除物をゲル膜のフィルタを形成して透過することを實現した。

【0152】また、ゲル膜のフィルタをゾルで含まれる被除物の微粒から形成するために、凝集剤等の薬品を少量用いるだけで且つ微小孔のフィルタも用いることなく透過することを實現した。

【0153】更に、ゲル膜より成る第2のフィルタの成膜は吸引により第1のフィルタ表面にゲル化がし難い微粒粒子を吸着しながらゲル化を行え、しかも吸引圧力を微弱に設定してゆっくり排水を吸引することで極めて透過効率の良いコロイド溶液の透過方法を實現できた。

【0154】更に、ゲル膜より成る第2のフィルタは成膜条件を最適に選ぶことおよび透過流量を一定に保持することで、極めて目詰まりし難い且つ透過時間の長い透過を實現できた。

【0155】更に、CMPの半導体装置を製造するために用いるCMPスラリーの透過を實現し、CMPスラリーに含まれる大量の微粒がCMPで排出される電極材料の膜やシリコンあるいはシリコン酸化膜の膜も同時に透過できる利点を有する。

【0156】また、本発明では第2のフィルタ表面に透過を続けることで吸着されるゲルをポンプでの吸引を停止することで、そのゲルの自重を利用して離脱できるので、第2のフィルタの再生が容易である利点がある。そして透過工程、再生工程および再透過工程を何度も繰り返し行い、極めて長時間の透過を続けることが可能になった。

【0157】更に、本発明では第2のフィルタの再生に際したポンプの吸引を停止するだけでフィルタ装置が外側に膨らんで戻る力を利用して第2のフィルタ表面に吸着されたゲルの離脱を行うので、従来の透過装置の様に大がかりな逆流洗浄を全く必要としない利点がある。また再生工程で気泡を透過時より増量することで、気泡の上昇力や破裂による力が更に第2のフィルタ表面に追加されて更にゲルの離脱を促進する利点もある。

【0158】更にまた、本発明を實現する透過装置では第2のフィルタが目詰まりしない様に、微弱な吸引圧力で吸引しているため、ポンプは小型ポンプで達成できる。しかも透過水がポンプを通過するため、被除物による磨耗の心配もなく、その寿命もはるかに長くなった。従ってシステムの規模が小さくて、ポンプを補給するための電気代は節約でき、更にはポンプの取り替え費用も大幅に抑えられ、インシヤルコストも、ランニングコストも削減できた。

【0159】また原水タンクのみを利用して遠隔させるので、余分な配管、タンクおよびポンプ等が不要となり、省資源型の透過システムが可能となった。

【0160】更に、本発明ではアンモニア系のCMPスラリーを含む排水に対しては次要塩素酸の脱塩素反応を利用することで、アンモニアを塩素ガスとして空中に放出し、同時に出来る塩酸でpH調整をしてよりゲル化を進めるので、今まで処理が難しいとされたアンモニア系のCMPスラリーを含む排水を効率よく処理できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のフィルタを説明する図である。

【図2】 本発明のフィルタの動作原理を説明する図である。

【図3】 本発明の第2のフィルタの成膜条件を説明する(A)断面図および(B)特性図である。

【図4】 本発明の具体化された透過装置を説明する図である。

【図5】 本発明のフィルタ装置を説明する図である。

【図6】 本発明の更に具体化されたフィルタ装置を説明する図である。

【図7】 本発明のフィルタ装置の再生を説明する図である。

【図8】 本発明の透過装置の運転状況を説明する図である。

【図9】 本発明の透過方法を説明する図である。

【図10】 本発明の透過特性を説明する図である。

【図11】 本発明の他の透過装置を説明する図である。

【図12】 従来の透過システムを説明する図である。

【図13】 CMP装置を説明する図である。

【図14】 CMP装置のシステムを説明する図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|----------|
| 1 | 第1のフィルタ |
| 2 | 第2のフィルタ |
| 4 | フレーム |
| 5 | 中空部 |
| 6 | ポンプ |
| 7 | ろ液 |
| 11 | フィルタ |
| 50 | 50 原水タンク |

(15)

特開2003-334565

5
5
、5
61

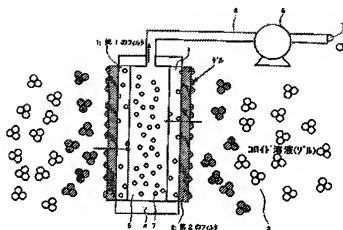
2 7
リ厚、ノ水
ク 64、1レ
ノザミン フ
操 量 711 -

* 62
65
50

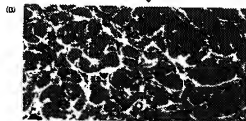
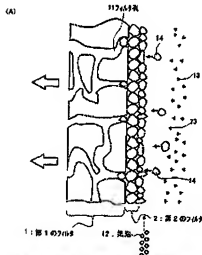
*

28
光センサ
薬剤容器
原水タンク

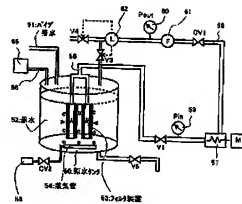
【 図 1 】



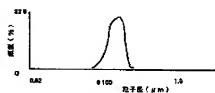
【 図 2 】



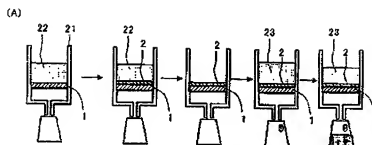
【 図 4 】



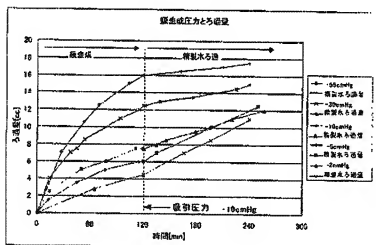
【 図 10 】



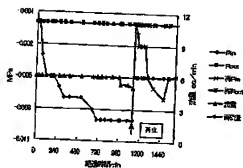
【図3】



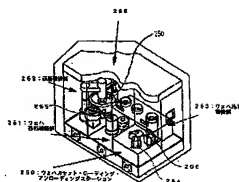
(B)



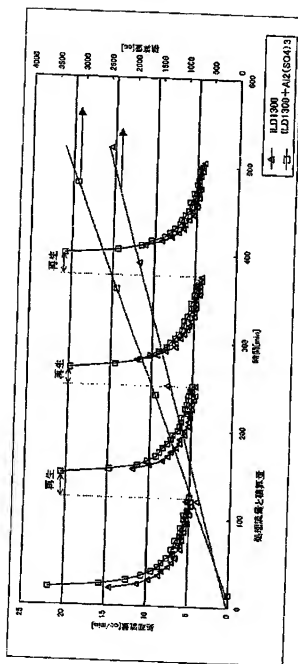
【図8】



【図14】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 対比地 元幸
群馬県邑楽郡大泉町坂田1丁目1番1号
三洋アクトテック株式会社内
(72)発明者 飯沼 宏文
群馬県邑楽郡大泉町坂田1丁目1番1号
三洋アクトテック株式会社内

Fターム(参考) 4D015 BA19 BA22 BB05 CA00 CA11
DA04 DA06 EA14 EA37
4D059 AA30 BE14 BE21 BE22 BE53
BE55 BF13 BK03 DA01 DA16
DA17 DA32 DA45 EA05 EA14
EA20 EB14
4D061 DA02 DB10 EA02 EB04 ED13
4D066 BA01 BB02 BE12 BE20 CA13
CB01 EA08